

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319116

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 31/7034
C07H 15/203

(21)Application number : 11-124878

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 30.04.1999

(72)Inventor : MIZUSHIMA NAOKI
MATSUDA KAZUHIKO
SATO MASAHIRO
AIKI YUJIRO

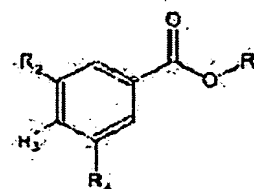
(54) STABILIZED GALLIC ACID DERIVATIVE AND EXTERNAL PREPARATION COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stabilized composition having skin bleaching, anti-oxidant and elasticity imparting abilities, etc., preventing discoloration and precipitation, having extremely reduced restriction of compounding composition, excellent water solubility and stability with time by using a specific gallic acid derivative.

SOLUTION: This composition uses at least one selected gallic acid derivatives of the formula (R1 is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, an ammonium salt, a 1-18C alkyl or alkenyl; R1 to R4 are each H, OH, a 1-18C alkoxy, a polyoxyethylene, a polyoxypropylene, a monosaccharide, a disaccharide or an oligosaccharide residue) (e.g. gallic acid methyl ester-3- glucoside, etc.).

The compound of the formula is obtained, for example, by using gallic acid or its ester derivative, etc., a saccharide containing an acetylated hydroxy group or a saccharide halogenated at the anomer position as starting raw materials. The objective composition contains preferably 0.05-10 wt.% of the compound of formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

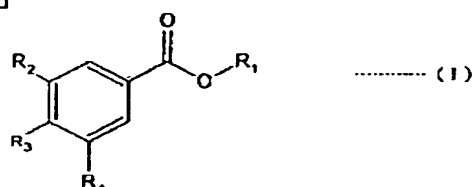
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The stable gallic-acid derivative characterized by consisting of at least one sort of a gallic-acid derivative expressed with the following general formula (I).

[Formula 1]



[式 (I) 中の R₁ は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄ は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄ のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄ のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。]

[Claim 2] The external-preparations constituent characterized by containing a gallic-acid derivative according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the external-preparations constituent suitable in more detail for a charge of makeup or skin external preparations for [using the gallic-acid derivative and it by which water solubility and stability were improved] hair etc. about the external-preparations constituent containing the stable gallic-acid derivative and stable it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, it is shown clearly that the gallic acid which is a polyphenol compound, and its ester object have properties, such as whitening of the skin and antioxidation, and the application to many fields, such as hair processing agents, such as skin external preparations, such as a cream and a milky lotion, a hair makeup agent, and gel, is expected. Moreover, this invention persons do the knowledge of the specific action effectiveness that a gallic acid, its ester object, etc. give and reform resiliency to fiber, hair, etc., and are performing patent application separately.

[0003] However, a gallic acid and its ester object were difficult to be inferior to stability generally, and for the technical problem that coloring and precipitate arise etc. to occur in the case of actual pharmaceutical-preparation-izing, and to fully demonstrate the function.

[0004] Although the approach (JP,63-145213,A) of adding a porphyrin metal complex and an organic reducing agent is learned as the technique of preventing coloring and precipitate of such polyphenol, for example, since the complex itself colors, the loadings are limited and there is a limit considering the operation on industry as a premise. Moreover, the effectiveness was not enough although independent or the technique (JP,6-239716,A) added with anti-oxidants, such as an ascorbic acid, was known in a certain kind of polyol. furthermore — gallate — substantial — water — there is an insoluble thing. this water — when the organic solvent was used in large quantities, a stimulus may be produced to a person with the sensitive skin and a surfactant is used in order to dissolve an insoluble thing, technical problems, like there is a possibility that the limit on combination may arise occur.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention controls coloring and precipitate to extent which is satisfactory practically, canceling this and maintaining the property of a gallic acid and its ester object in view of the technical problem of the above-mentioned conventional technique etc., and aims at offering the external-preparations constituent with which the limit on a combination presentation contains little stable gallic-acid derivative and stable it.

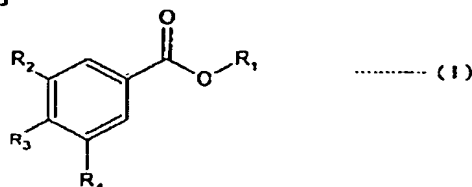
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons' water solubility improves and they came to complete this invention by moreover finding out that the amount of organic solvents under presentation is reducible while stability with the passage of time found out excelling extremely by combining a specific radical with the phenolic hydroxyl group of a gallic acid, as a result of repeating examination variously about the above-mentioned conventional technical problem etc. That is, this invention consists in the following (1) and (2).

(1) The stable gallic-acid derivative characterized by consisting of at least one sort of a

gallic-acid derivative expressed with the following general formula (I).

[Formula 2]



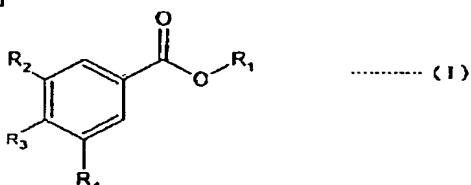
[式 (I) 中の R₁ は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄ は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄ のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄ のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。]

(2) The external-preparations constituent characterized by containing the gallic-acid derivative of the above-mentioned (1) publication. in addition, the thing to which the dosage forms, especially an application gestalt, etc. will be limited if "the external preparations (constituent)" specified by this invention is applied to the skin and hair — it is not — for example, charges of makeup, such as the charge for hair of makeup, lotions, shampoos, rinses, a charge of makeup makeup, creams, a pack agent, and a milky lotion, an antiperspirant, and a pimple — skin external preparations, such as a therapy agent, are included.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained in detail. The gallic-acid derivative with which this invention was stabilized is characterized by consisting of at least one sort of a gallic-acid derivative expressed with the following general formula (I).

[Formula 3]



[式 (I) 中の R₁ は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄ は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄ のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄ のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。]

[0008] In this invention, the gallic-acid derivative expressed with the above-mentioned general formula (I) The gallic acid which is a polyphenol compound, and its ester object are ***** (ed). Whitening of the skin which a gallic acid and its ester object before ***** (ing) have, the antioxidation, Or, without this invention persons checking properties, such as resiliency grant capacity which carried out knowledge, in any way Coloring and precipitate by the system in which this gallic-acid derivative is dissolved can be prevented even to extent which is satisfactory practically, and moreover, since there are very few limits on a combination presentation, it becomes the stable gallic-acid derivative excellent in water solubility and stability with the passage of time.

[0009] As a gallic-acid derivative expressed with the above-mentioned general formula (I) in this invention, a gallic-acid methyl ester-3-glucoside, a gallic-acid methyl ester-4-glucoside, gallic-acid methyl ester -3, 5-diglucoside, a gallic-acid propyl ester-3-glucoside, gallic-acid methyl ester-3-maltoside, a gallic-acid-3-glucoside, a gallic acid -3, 5-diglucoside, gallic-acid-3-maltoside, gallic-acid octyl-3-maltoside, gallic-acid-3-glucuronide, gallic-acid GARAKUTSURONIDO, etc. are mentioned, for example.

[0010] various kinds of gallic-acid derivatives expressed with the above-mentioned general formula (I) in this invention — being independent (one sort) — or it can be used, combining two or more sorts suitably. What R₁ becomes from a methyl group, an ethyl group, or a propyl

group, R2 becomes from a glucosyl radical or a malto sill radical in the above-mentioned general formula (I) from feeding nature, manufacture ease, a cost side, etc., R3 becomes from a hydroxyl group or a glucosyl radical, and R4 becomes from a hydroxyl group or a glucosyl radical preferably is desirable. Specifically, use of a gallic-acid methyl ester-3-glucoside, a gallic-acid methyl ester-4-glucoside, gallic-acid methyl ester -3, 5-diglucoside, a gallic-acid propyl ester-3-glucoside, and gallic-acid methyl ester-3-maltoside is desirable.

[0011] The gallic-acid derivative expressed with the above-mentioned general formula (I) in this invention can be manufactured with the following synthesis methods. Namely, a gallic acid or its ester object, and the saccharide by which the hydroxyl group was halogenated at least for the part, the saccharide acetylated completely, or the anomer For example, under acid-catalyst existence, such as BF₃andEt₂O, and SnCl₄, ZnCl₂, Make it react in a solvent, obtain a glucosyl ghost, and if required, this Under an acid or alkali catalyst existence, A deprotection reaction can be performed and it can manufacture easily and efficiently by refining with an extract, a column chromatography, etc. (the example of manufacture mentioned further later explains in detail).

[0012] at least one sort of the gallic-acid derivative by which the external-preparations constituent of this invention is expressed with the above-mentioned general formula (I) — [- - being independent (one sort) — or it is characterized by containing two or more sort].

[0013] In the external-preparations constituent of this invention, although especially the loadings (the amount of the sum total used) of various kinds of gallic-acid derivatives expressed with the above-mentioned general formula (I) are not limited, they are usually preferably chosen in 1 - 3% of the weight of the range still more preferably 0.5 to 5% of the weight 0.05 to 10% of the weight to the external-preparations constituent whole quantity. When the target effectiveness is not acquired when loadings are less than 0.05 % of the weight, and exceeding 10 % of the weight, stickiness will be discovered and it will become the feeling of a feel which is not desirable as external preparations.

[0014] Amount combination of the various addition components used commonly can be suitably carried out if needed in the range which does not spoil the purpose of this invention other than various kinds of gallic-acid derivatives expressed with the above-mentioned general formula (I) used as an above-mentioned indispensable component by the skin external preparations of this invention. As such an addition component, amino acid, such as organic acids, such as polymers, such as cation nature macromolecule resin, anion nature macromolecule resin, nonionic macromolecule resin, and both-sexes macromolecule resin, a cationic surfactant, an anionic detergent, a nonionic surfactant, an amphoteric surface active agent, high polymerization silicone resin, a citric acid, and a succinic acid, and a salt of those, a glycine, and an alanine, a germicide, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, higher alcohol, a hydrocarbon, animal and vegetable oils, ester oil, a coloring agent, perfume, solvents (ethanol, water etc.) a fatty acid, etc. be used, for example These addition components may be blended in a phase suitable [at the time of being able to use it, combining two or more sorts suitably, and being external-preparations preparation] independently (one sort).

[0015] The external-preparations constituent of this invention can be broadly used with the shape of the shape of the shape of the shape of a liquid and form, and a spray, and gel, and a cream, and many product gestalten of powdered **, for example, can be applied suitable for charges of makeup, such as an above-mentioned charge for hair of makeup, skin external preparations, etc.

[0016] Thus, in the external-preparations constituent of this invention constituted, without checking whitening, antioxidation, or this invention persons of the skin which the gallic acid which is a polyphenol compound, and its ester object have in any way in properties, such as a resiliency grant function which carried out knowledge, daily coloring and precipitate are prevented and it becomes the thing excellent in stability with the passage of time (the example mentioned further later explains this point in detail).

[0017]

[Example] Next, although the example of manufacture, an example, etc. explain this invention to a detail further, this invention is not limited to the following example. In addition, the

amount (combination unit) of each component shows weight % below, and only abbreviates it to "%."

[0018] [Composition of an example of manufacture 1:gallic-acid methyl ester-3-glucoside, and a gallic-acid methyl ester-4-glucoside] According to a conventional method, gallic-acid methyl ester and a PENTA acetyl glucose are made to react under Lewis acid catalyst existence and in dichloromethane, the mixture of a gallic-acid methyl ester-3-tetra-acetyl glucoside and a gallic-acid methyl ester-4-tetra-acetyl glucoside is obtained, a deacetylation reaction is performed for this under basic-catalyst existence in a methanol, and it is a column chromatography. It refined and the gallic-acid methyl ester-3-glucoside and the gallic-acid methyl ester-4-glucoside were obtained.

[0019] [Composition of example of manufacture 2:gallic-acid methyl ester -3, and 5-diglucoside] Gallic-acid methyl ester and a PENTA acetyl glucose large excessive amount were made to react under Lewis acid catalyst existence and in dichloromethane, gallic-acid methyl ester -3 and 5-JITETORA acetyl glucoside were obtained, the deacetylation reaction was performed under sodium methylate existence in the methanol, the column chromatography refined this, and gallic-acid methyl ester -3 and 5-diglucoside were obtained.

[0020] [Composition of an example of manufacture 3:gallic-acid propyl ester-3-glucoside] According to the conventional method, gallic-acid propyl ester and a tetra-benzyl BUROMO glucose were made to react under silver catalyst existence and in dichloromethane, the gallic-acid propyl ester-3-tetra-acetyl glucoside was obtained, the debenzylation reaction was performed for this with the catalytic reduction method in ethanol, the column chromatography refined, and the gallic-acid propyl ester-3-glucoside was obtained.

[0021] [Composition of example of manufacture 4:gallic-acid methyl ester-3-maltoside] According to the conventional method, gallic-acid methyl ester and an OKUTA acetyl maltose were made to react under Lewis acid catalyst existence and in dichloromethane, gallic-acid methyl ester-3-hepta-acetyl maltoside was obtained, the deacetylation reaction was performed under sodium methylate existence in the methanol, the column chromatography refined this, and gallic-acid methyl ester-3-maltoside was obtained.

[0022] [Examples 1-4 and examples 1-4 of a comparison] The solution shown in the following table 1 was prepared. It evaluated about the existence, preservation stability (coloring, precipitate), and resiliency grant capacity (rate of resiliency grant) of the precipitate immediately after combination about the solution of the acquired examples 1-4 and the examples 1-4 of a comparison by the following appraisal method. These results are shown in the following table 1.

[0023] [Appraisal method of the existence of precipitate immediately after combination] Viewing estimated the existence of precipitate immediately after combination.

[Appraisal method of preservation stability (coloring, precipitate)] The coloring degree after 40 degrees C and one-month preservation was measured with the Gardner colorimeter (product made from Orbeco Hellige). The Gardner colorimetry values are thin yellow, a light-brown color, brown, and a thing that becomes black, so that there is no coloring, so that a numeric value is low (transparent), and a numeric value becomes high conversely. Moreover, viewing estimated the existence of precipitate after 40 degrees C and one-month preservation by the following valuation basis.

valuation-basis: — O: — O: without precipitate — **: whose thing like a cage can be seen — the bottom whole surface of x:container precipitate looks faintly has precipitate [0024]

[Appraisal method of the rate of resiliency grant] It dried at 20 degrees C and 60% of humidity after 6-hour immersion processing overnight in the solution of the examples 1-4 which show the 20th generation woman's healthy hair in the following table 1, and the examples 1-4 of a comparison. It asked for the rate of resiliency grant by comparing the Young's modulus before and behind immersion processing (Young's modulus obtained by the following formula).

[Equation 1]

(6時間浸漬処理後のヤング率-未処理のヤング率)

$$\text{弾力性付与率 (\%)} = \frac{\text{未処理のヤング率}}{\text{6時間浸漬処理後のヤング率-未処理のヤング率}} \times 100$$

[0025]

[Table 1]

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
没食子酸メチル-3-グルコシド*1	2.0	-	-	-	-	-	-	-
没食子酸メチル-3, 5-ジグルコシド*2	-	2.0	-	-	-	-	-	-
没食子酸プロピル-3-グルコシド*3	-	-	2.0	-	-	-	-	-
没食子酸メチル-3-マルトシド*4	-	-	-	2.0	-	-	-	-
没食子酸	-	-	-	-	2.0	-	-	-
タンニン酸 (5倍子)	-	-	-	-	-	2.0	-	-
没食子酸メチルエステル	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0
エタノール	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	60.0
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
配合直後の沈殿の有無	○	○	○	○	○	○	×	○
保存安定性	着色	1-	1-	1-	9	9	1	1
	沈殿	◎	◎	◎	△	×	×	△
弾力性付与能	15	10	12	13	10	20	5	12

- * 1 : 製造例1で合成
- * 2 : 製造例2で合成
- * 3 : 製造例3で合成
- * 4 : 製造例4で合成

[0026] It became clear that there moreover were not coloring and precipitate, either and it became the solution excellent in preservation stability without checking resiliency grant capacity compared with the examples 1-4 of a comparison which become out of range [the examples 1-4 used as this invention range / this invention] so that clearly from the result of the above-mentioned table 1.

[0027] [Examples 5-8 and examples 5-7 of a comparison] pH was adjusted for the solution of the combination presentation shown in the following table 2 to 7 using the phosphoric-acid buffer. About the external-preparations constituent of the acquired examples 5-8 and the examples 5-7 of a comparison, the above-mentioned appraisal method estimated preservation stability (coloring, precipitate) and resiliency grant capacity (rate of resiliency grant). These results are shown in the following table 2.

[0028]

[Table 2]

		実 施 例				比 較 例		
		5	6	7	8	5	6	7
没食子酸メチルエステル-3-グルコシド*1		1.0	—	—	—	—	—	—
没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシド*2		—	1.0	—	—	—	—	—
没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド*3		—	—	1.0	—	—	—	—
没食子酸メチル-3-マルトシド*4		—	—	—	1.0	—	—	—
没食子酸メチルエステル		—	—	—	—	1.0	1.0	1.0
1,3-ブチレングリコール		—	—	—	—	—	1.0	—
アスコルビン酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	1.0
グリセリン		—	—	—	—	—	—	10.0
リン酸バッファー		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
保存安定性	着色	1-	1-	1-	1-	1	1	9
	沈殿	◎	◎	◎	◎	×	△	△
弾力性付与能		10	10	15	8	10	10	11

- * 1 : 製造例1で合成
- * 2 : 製造例2で合成
- * 3 : 製造例3で合成
- * 4 : 製造例4で合成

[0029] It became clear that the examples 5-8 used as this invention range moreover did not have coloring and precipitate, either, without checking resiliency grant capacity compared with the examples 5-7 of a comparison used as combination with 1 and 3-butylene glycol or a sodium ascorbate system, and it became the constituent excellent in preservation stability so that clearly from the result of the above-mentioned table 2.

[0030] Furthermore, other examples 9-14 used as the external-preparations constituent in

this invention are shown below.

[Example 9] The charge of hair makeup of the aerosol form type which consists of a following combination presentation was prepared.

Polyether denaturation silicone 4.0% It is [[polyoxyethylene (10) methyopolysiloxane copolymer (the Shin-etsu chemistry company make, KF-6011) and]] like the following.
gallic-acid methyl ester-3-glucoside obtained in the example 1 of manufacture 2.0% Both-
sexes high molecular compound 1.0% [N 1 methacryloyl OKIJI ethyl N and N-dimethyl
ammonium-alpha-N-methyl cull BIKISHI — the product made from betaine and alkyl
methacrylate ester copolymer [diamond KEMUKO, YUKAFUOMA SM, and the following — the
same —]

Stearyl chloride trimethylammonium 0.5% Polyoxypropylene (9) diglyceryl ether 1.5% Mono-
oleic acid polyoxyethylene (20) sorbitan 0.5% Perfume (combination presentation given in the
following table 3) 0.2% Ethanol 20.0% Liquefied petroleum gas 7.0% Purified water ** Section **
Total Change was not accepted for the charge of hair makeup of the aerosol form type which
consists of this combination presentation 100.0% in the appearance after 40 degrees C and
one-month preservation.

[0031]

[Table 3]

香 料 成 分	配合量(%)
イランイラン油	3.0
レモン油	5.0
スイートオレンジ油	10.0
ラベンダー油	6.0
ネロリ油	2.0
ローズベース	5.0
ローズオキサイド	0.1
ジャスミンベース	3.0
リリアール	5.0
グリーンベース	2.0
プチグレン油	3.0
ミュゲベース	1.0
ヘディオン	8.0
ベルトフィックス	3.0
サンダルウッド油	1.0
アブソリュートオークモス	1.0
シス-3-ヘキセニルサリシレート	5.0
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5.9
ベンジルアセテート	1.0
ベンジルベンゾエート	1.0
ベンジルサリシレート	3.0
ベニタリド	1.0
カーネーションベース	1.0
カシメラン	3.0
メチルヨノン	3.0
ネオベルガメート	3.0
ゲラニルニトリル	1.0
ノナニルアルデヒド10%DPG溶液	3.0
デシルアルデヒド10%DPG溶液	1.0
ドデシルアルデヒド10%DPG溶液	2.0
ヘリオトロピン	1.0
ジプロピレングリコール	残 部
合 計	100.0

DPG : ジプロピレングリコール

[0032] [Example 10] The charge of hair makeup of the spray type which consists of a

following combination presentation was prepared.

Polyether denaturation silicone (the Shin-etsu chemistry company make, KF-6011) 3.0% Gallic-acid propyl ester-3-glucoside obtained in the example 2 of manufacture 2.0% Polyvinyl BIRORIDON 0.4% Cation nature high molecular compound 0.5% [cation-ized cellulose [the LION make and Leoguard GPS]

Polyoxypropylene (14) diglyceryl ether 4.0% Glycine 0.5% Sorbitol liquid 2.5% Stearyl chloride trimethylammonium 0.5% Polyoxyethylene (50) hydrogenated castor oil 0.5% Oxybenzone sulfonic acid 0.1% Methylparaben 0.1% Dibutylhydroxytoluene citric acid 0.05% (pH) Perfume [the perfume of a combination presentation given in the following table 4] 0.5% Green No. 3 ** Amount It adjusts to 6. ** Amount Ethanol 15.0% Purified water ** Section ** Total Change was not accepted for the charge of hair makeup of the spray type which consists of this combination presentation 100.0% in the appearance after 40 degrees C and one-month preservation.

[0033]

[Table 4]

香 料 成 分	配合量(%)
イランイラン油	0.5
ローズ油	0.5
アブソリュートジャスミン	0.3
レモン油	2.0
クロバッド油	0.3
ガルパナム油	0.1
デシルアルデヒド	0.1
ウンデシルアルデヒド	0.1
ドデシルアルデヒド	0.1
ガンマウンデカラクトン	0.1
ヘリオトロピン	0.5
ヘキシルシンナミックアルデヒド	0.5
リリール	1.0
ヒドロキシシトロネール	0.5
シンナミックアルデヒド	0.3
リナロール	3.0
リナリルアセテート	1.0
シス-3-ヘキセニルサリシレート	2.0
フェニルエチルアルコール	7.0
ステラリルアセテート	5.0
リタール	6.0
シクロヘキシルサリシレート	5.0
ベンジルアセテート	1.0
ネロール	0.2
シトロネロール	7.0
ゲラニオール	3.0
シトラールジエチルアセテート	0.5
メチルベンジルエーテル	0.5
ガラクソライド 50%ベンジルベンゾエート溶液	5.0
メチルデヒドロジャスモネート	8.0
p-ターシャリーブチルシクロヘキシルアセテート	3.0
ガンマメチルヨノンクール	3.0
ウッディフロー	3.0
デルタダマスコン	0.1
ペンタリド	1.0
合成モス	0.2
アンプロキサン	0.1
ヒヤシンスベース	10.0
ジプロピレングリコール	残 部
合計	100.0

[0034] [Example 11] The charge of hair makeup of the gel type which consists of a following combination presentation was prepared.

Polyether denaturation silicone (the Shin-etsu chemistry company make, KF-6011) 1.0% Gallic-acid methyl ester-3-maltoside obtained in the example 4 of manufacture 2.0% Both-

sexes high molecular compound 1.0% It is [the product made from [diamond KEMUKO, YUKAFUOMA SM, and]] like the following.

Carboxyvinyl polymer 0.5% [Good rich company make, the KAPO pole 1342]

Mono-isostearic acid decaglyceryl 4.0% Polyoxyethylene (30) isocetyl ether 0.5%

Methylparaben 0.1% Sodium hydrogensulfite 0.05% triethanolamine Edetic acid NINATORIU (pH) 0.05% Perfume [the perfume of a combination presentation given in the above-mentioned table 4] 0.5% It adjusts to 7. ** Amount Ethanol 10.0% Purified water ** Section ** Total Change was not accepted for the charge of hair makeup of the gel type which consists of this combination presentation 100.0% in the appearance after 40 degrees C and one-month preservation.

[0035] [Example 12] After preparing the oil phase section of Following A, and the water phase part of B, respectively, the oil phase section and a water phase part were blended, and the cream for makeup was prepared.

A: Oil phase section Liquid paraffin 5.0% Squalane 15.0% Cetostearyl alcohol 5.0% Beeswax 2.0% Glyceryl monostearate 2.0% POE (20) sorbitan monolaurate 2.0% Propylparaben 0.1%B:

Water phase part Gallic-acid methyl ester-3-maltoside obtained in the example 4 of manufacture 2.0% Methylparaben 0.2% Purified water Balance Perfume (perfume of a combination presentation given in the above-mentioned table 4) ** Amount ** Total The charge cream of makeup which consists of this combination presentation 100.0% was not accepted for change in the appearance after 40 degrees C and one-month preservation.

[0036] [Example 13] The milky lotion for makeup which consists of a following combination presentation was prepared.

Gallic-acid propyl ester-3-glucoside 1.0% Stearin acid 1.0% Cetanol 2.0% Vaseline 2.5% Squalane 4.0% L-arginine 1.0% Lipophilic type glyceryl monostearate 1.0% Glycerol 2.0% Potassium hydroxide 0.1% Perfume (perfume of a combination presentation given in the above-mentioned table 4) 0.1% Methylparaben 0.1% Butylparaben 0.05% Purified water ** Section ** Total Change was not accepted for the charge of hair makeup of the gel type which consists of this combination presentation 100.0% in the appearance after 40 degrees C and one-month preservation.

[0037] [Example 14] The mouth rinsing liquid which consists of a following combination presentation was prepared.

Gallic-acid propyl ester-3-glucoside 2.0% Ethanol 12.0% Propylene glycol 8.0% Sodium lauryl sulfate 0.1% D-sorbitol 0.5% Methylparaben 0.01% Perfume (perfume of a combination presentation given in the above-mentioned table 3) 0.2% Purified water ** Section ** Total The mouth rinsing liquid which consists of this combination presentation 100.0% was not accepted for change in the appearance after 40 degrees C and one-month preservation.

[0038]

[Effect of the Invention] Without whitening of the skin which a gallic acid and its ester object have, antioxidation, and this invention persons checking properties, such as resiliency grant capacity which carried out knowledge, in any way in this invention, coloring and precipitate by the system in which this gallic-acid derivative is dissolved can be prevented even to extent which is satisfactory practically, and, moreover, there are very few limits on a combination presentation. Therefore, the external-preparations constituent containing the stable gallic-acid derivative and stable it excellent in water solubility and stability with the passage of time is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-319116
(P2000-319116A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	A 4 C 0 5 7
31/7034		31/70	6 0 9 4 C 0 8 3
C 0 7 H 15/203		C 0 7 H 15/203	4 C 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-124878	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号
(22) 出願日	平成11年 4 月 30 日 (1999. 4. 30)	(72) 発明者	水島 直樹 東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	松田 一彦 東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内
		(74) 代理人	100112335 弁理士 藤本 英介 (外 2 名)

最終頁に続く

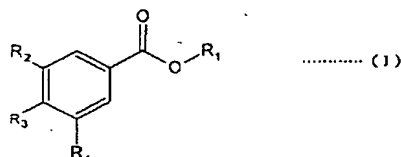
(54) 【発明の名称】 安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 水溶性、安定性の改良された没食子酸誘導体及びそれをを用いた毛髪用などの化粧料、あるいは皮膚外用剤などに好適な外用剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも 1 種からなることを特徴とする安定化された没食子酸誘導体。

【化 1】



〔式 (I) 中の R₁は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。〕

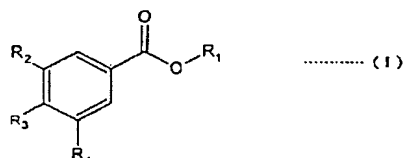
本発明の外用剤組成物は、上記記載の没食子酸誘導体を 含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表わされる没食子酸誘導体
誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とする安定

化された没食子酸誘導体。

【化1】



【式（I）中のR₁は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数1から18のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄は、水素原子、水酸基、炭素数1から18のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも1つは単糖、2糖、オリゴ糖残基を表す。】

【請求項2】 請求項1記載の没食子酸誘導体を含有することを特徴とする外用剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物に関し、更に詳しくは、水溶性、安定性の改良された没食子酸誘導体及びそれを用いた毛髪用などの化粧料、あるいは皮膚外用剤などに好適な外用剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリフェノール化合物である没食子酸及びそのエステル体は、肌の美白、抗酸化などの特性を有していることが明らかにされており、クリームや乳液などの皮膚外用剤や、ヘアメイク剤やジェルなどの毛髪処理剤など多くの分野への応用が期待されている。また、本発明者らは、没食子酸及びそのエステル体などが繊維、毛髪などに弾力性を付与し、改質するという特異的作用効果を発見し、別途特許出願を行っている。

【0003】しかしながら、没食子酸やそのエステル体は、一般に安定性に劣っており、実際の製剤化の際には、着色や沈殿が生じるなどといった課題があり、十分にその機能を発揮することは困難であった。

【0004】このようなポリフェノールの着色や沈殿を防止する手法としては、例えば、ポリフィリン金属錯体と有機還元剤を添加する方法（特開昭63-145213号公報）が知られているが、錯体そのものが着色することから、その配合量が限定され、産業上の実施を前提としては制限がある。また、ある種のポリオールを単独

またはアスコルビン酸などの抗酸化剤と共に添加する手法（特開平6-239716号公報）が知られているが、その効果は十分なものではなかった。更に、没食子酸エステルには、実質的に水不溶のものがある。この水不溶のものを溶解するために、有機溶媒を大量に用いると皮膚の敏感な人に対して刺激の生じる可能性があり、また、界面活性剤を用いた場合には、配合上の制限が生じるおそれがあるなどの課題がある。

【0005】

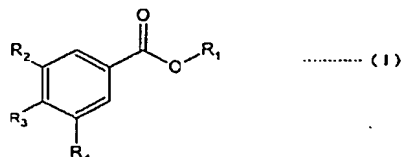
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、没食子酸及びそのエステル体の特性を維持したまま、着色や沈殿を実用上問題のない程度に抑制し、配合組成上の制限が少ない安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の課題等について種々検討を重ねた結果、没食子酸のフェノール性水酸基に特定の基を結合することにより、経時安定性が極めて優れていることを見い出すと共に、水溶性が向上し、しかも、組成中の有機溶媒量を削減できることを見い出すことにより、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は、次の(1)及び(2)に存する。

(1) 下記一般式（I）で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とする安定化された没食子酸誘導体。

【化2】



〔式 (I) 中の R_1 は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。〕

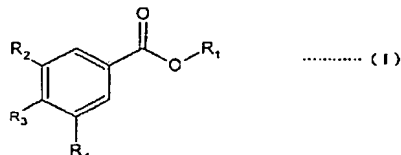
(2) 上記 (1) 記載の没食子酸誘導体を含有することを特徴とする外用剤組成物。なお、本発明で規定する「外用剤 (組成物)」とは、皮膚、毛髪に適用されるものであれば、その剤形、用途形態等は特に限定されるものではなく、例えば、毛髪用化粧料、ローション類、シャンプー類、リンス類、メイクアップ化粧料、クリーム類、パック剤、乳液などの化粧料、制汗剤、ニキビ治療剤など

の皮膚外用剤を含むものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の安定化された没食子酸誘導体は、下記一般式 (I) で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも 1 種からなることを特徴とするものである。

【化 3】



〔式 (I) 中の R_1 は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩あるいは炭素数 1 から 18 のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素原子、水酸基、炭素数 1 から 18 のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、単糖、2 糖若しくはオリゴ糖残基を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち少なくとも 1 つは、水酸基であり、更に、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうちの少なくとも 1 つは単糖、2 糖、オリゴ糖残基を表す。〕

【0008】 本発明において、上記一般式 (I) で表わされる没食子酸誘導体は、ポリフェノール化合物である没食子酸及びそのエステル体を配糖化したものであり、配糖化する以前の没食子酸及びそのエステル体が有する肌の美白、抗酸化、または本発明者らが知見した弾力性付与能力などの特性を何等阻害することなく、該没食子酸誘導体が溶存している系での着色や沈殿を実用上問題のない程度にまで防止でき、しかも、配合組成上の制限がきわめて少ないので、水溶性及び経時安定性に優れた安定化された没食子酸誘導体となるものである。

【0009】 本発明における上記一般式 (I) で表わされる没食子酸誘導体としては、例えば、没食子酸メチルエステル-3-グルコシド、没食子酸メチルエステル-4-グルコシド、没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシド、没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド、没食子酸メチルエステル-3-マルトシド、没食子酸-3-グルコシド、没食子酸-3, 5-ジグルコシド、没食子酸-3-マルトシド、没食子酸オクチル-3-マルトシド、没食子酸-3-グルクロニド、没食子酸ガラクトロニドなどが挙げられる。

【0010】 本発明において、上記一般式 (I) で表わされる各種の没食子酸誘導体は、単独 (1 種) で又は 2 種以上を適宜組み合わせ使用することができる。好ま

しくは、原料供給性、製造容易性及びコスト面などから、上記一般式 (I) において、 R_1 がメチル基若しくはエチル基又はプロピル基からなり、 R_2 がグルコシル基若しくはマルトシル基からなり、 R_3 が水酸基若しくはグルコシル基からなり、 R_4 が水酸基若しくはグルコシル基からなるものが望ましい。具体的には、没食子酸メチルエステル-3-グルコシド、没食子酸メチルエステル-4-グルコシド、没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシド、没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド、没食子酸メチルエステル-3-マルトシドの使用が望ましい。

【0011】 本発明における上記一般式 (I) で表わされる没食子酸誘導体は、例えば、以下の合成法により製造することができる。すなわち、没食子酸又はそのエステル体などと、水酸基が一部または完全にアセチル化された糖類若しくはアノマー位がハロゲン化された糖類を、例えば、 $BF_3 \cdot Et_2O$ 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ などの酸触媒存在下、溶媒中で反応させ、グルコシル化物を得、これを、必要であれば酸若しくはアルカリ触媒存在下、脱保護反応を行ない、抽出、カラムクロマトグラフィーなどにより精製することにより容易に、かつ、効率よく製造することができる (更に後述する製造例で詳しく説明する)。

【0012】本発明の外用剤組成物は、上記一般式(Ⅰ)で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種(単独(1種)で又は2種以上)を含有することを特徴とするものである。

【0013】本発明の外用剤組成物において、上記一般式(Ⅰ)で表わされる各種の没食子酸誘導体の配合量(合計使用量)は、特に限定されるものでないが、通常外用剤組成物全量に対し、0.05~10重量%、好ましくは、0.5~5重量%、更に好ましくは、1~3重量%の範囲で選ばれる。配合量が0.05重量%未満の場合は、目的の効果が得られず、また、10重量%を超える場合には、べたつきが発現し、外用剤として好ましくない手触り感となってしまうこととなる。

【0014】本発明の皮膚外用剤には、上述の必須成分となる上記一般式(Ⅰ)で表わされる各種の没食子酸誘導体以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、慣用されている各種添加成分を、必要に応じて、適宜量配合することができる。このような添加成分としては、例えば、陽イオン性高分子樹脂、陰イオン性高分子樹脂、非イオン性高分子樹脂、両性高分子樹脂等のポリマー、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高重合シリコーン樹脂、クエン酸やコハク酸等の有機酸及びその塩、グリシンやアラニン等のアミノ酸、殺菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、高級アルコール、炭化水素、動植物油、エステル油、着色剤、香料、溶剤(エタノール、水等)、脂肪酸等が使用できる。これらの添加成分は、単独(1種)で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができ、また、外用剤調製の際の適当な段階で配合してもよい。

【0015】本発明の外用剤組成物は、例えば、液状、フォーム状、スプレー状、ジェル状、クリーム状、粉末状等の多くの製品形態で幅広く利用でき、例えば、上述の毛髪用化粧品などの化粧品、皮膚外用剤などに好適に適用することができる。

【0016】このように構成される本発明の外用剤組成物では、ポリフェノール化合物である没食子酸及びそのエステル体が有する肌の美白、抗酸化、または本発明者らが知見した弾力性付与機能などの特性を何等阻害されることなく、経日による着色や沈殿を防止し、経時安定性に優れたものとなる(この点については更に後述する実施例等で詳しく説明する)。

【0017】

【実施例】次に、製造例、実施例等によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、各成分の量(配合単位)は、重量%を示し、単に「%」と略する。

【0018】〔製造例1：没食子酸メチルエステル-3-グルコシド及び没食子酸メチルエステル-4-グルコシドの合成〕常法に従い、没食子酸メチルエステルとベ

ンタアセチルグルコースをルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステル-3-テトラアセチルグルコシドと没食子酸メチルエステル-4-テトラアセチルグルコシドの混合物を得、これを、メタノール中で塩基性触媒存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステル-3-グルコシドと没食子酸メチルエステル-4-グルコシドを得た。

【0019】〔製造例2：没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシドの合成〕没食子酸メチルエステルとペンタアセチルグルコース大過剰量をルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステル-3, 5-ジテトラアセチルグルコシドを得、これを、メタノール中でナトリウムメチラート存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシドを得た。

【0020】〔製造例3：没食子酸プロピルエステル-3-グルコシドの合成〕常法に従い、没食子酸プロピルエステルとテトラベンジルプロモグルコースを銀触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸プロピルエステル-3-テトラアセチルグルコシドを得、これを、エタノール中で接触還元法により、脱ベンジル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸プロピルエステル-3-グルコシドを得た。

【0021】〔製造例4：没食子酸メチルエステル-3-マルトシドの合成〕常法に従い、没食子酸メチルエステルとオクタアセチルマルトースをルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステル-3-ヘプタアセチルマルトシドを得、これを、メタノール中でナトリウムメチラート存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステル-3-マルトシドを得た。

【0022】〔実施例1~4、比較例1~4〕下記表1に示す溶液を調製した。得られた実施例1~4及び比較例1~4の溶液について、下記評価法により、配合直後の沈殿の有無、保存安定性(着色、沈殿)及び弾力性付与能力(弾力性付与率)について評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0023】〔配合直後の沈殿の有無の評価法〕目視により配合直後の沈殿の有無を評価した。

〔保存安定性(着色、沈殿)の評価法〕40℃、1カ月保存後の着色度合いをガードナー比色計(Orbeco Hellige社製)により測定した。ガードナー比色値は、数値が低いほど着色がなく(透明であり)、逆に数値が高くなるほど、薄い黄色、うす茶色、茶色、黒色となるものである。また、40℃、1カ月保存後の沈殿の有無を目視により下記評価基準により評価した。

評価基準：

◎：全く沈殿がない

○：おりのようなものが見える

△：かすかに沈殿が見える

×：容器の底一面に沈殿がある

【0024】〔弾力性付与率の評価法〕20代女性の健康な毛髪を下記表1に示す実施例1～4及び比較例1～

4の溶液に6時間浸漬処理後、20℃、湿度60%で一晩乾燥した。浸漬処理前後のヤング率（下記式により得たヤング率）を比較することで弾力性付与率を求めた。

【数1】

〔6時間浸漬処理後のヤング率－未処理のヤング率〕

$$\text{弾力性付与率 (\%)} = \frac{\text{未処理のヤング率}}{\text{6時間浸漬処理後のヤング率}} \times 100$$

【0025】

未処理のヤング率

【表1】

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
没食子酸メチル-3-グルコシド*1	2.0	-	-	-	-	-	-	-
没食子酸メチル-3, 5-ジグルコシド*2	-	2.0	-	-	-	-	-	-
没食子酸プロピル-3-グルコシド*3	-	-	2.0	-	-	-	-	-
没食子酸メチル-3-マルトシド*4	-	-	-	2.0	-	-	-	-
没食子酸	-	-	-	-	2.0	-	-	-
タンニン酸（5倍子）	-	-	-	-	-	2.0	-	-
没食子酸メチルエステル	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0
エタノール	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	60.0
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
配合直後の沈殿の有無	○	○	○	○	○	○	×	○
保存安定性 着色	1-	1-	1-	1-	9	9	1	1
沈殿	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△
弾力性付与能	15	10	12	13	10	20	5	12

*1：製造例1で合成

*2：製造例2で合成

*3：製造例3で合成

*4：製造例4で合成

【0026】上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～4は、本発明の範囲外となる比較例1～4に較べて、弾力性付与能力を阻害することなく、しかも着色、沈殿もなく、保存安定性に優れた溶液となることが判明した。

【0027】〔実施例5～8、比較例5～7〕下記表2に示す配合組成の溶液をリン酸バッファーを用いてpH

を7に調整した。得られた実施例5～8及び比較例5～7の外用剤組成物について、上記評価法により、保存安定性（着色、沈殿）及び弾力性付与能力（弾力性付与率）について評価した。これらの結果を下記表2に示す。

【0028】

【表2】

	実 施 例				比 較 例		
	5	6	7	8	5	6	7
没食子酸メチルエステル-3-グルコシド*1	1.0	-	-	-	-	-	-
没食子酸メチルエステル-3, 5-ジグルコシド*2	-	1.0	-	-	-	-	-
没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド*3	-	-	1.0	-	-	-	-
没食子酸メチル-3-マルトシド*4	-	-	-	1.0	-	-	-
没食子酸メチルエステル	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0
1, 3-ブチレングリコール	-	-	-	-	-	1.0	-
アスコルビン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	1.0
グリセリン	-	-	-	-	-	-	10.0
リン酸バッファー	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
保存安定性 着色	1-	1-	1-	1-	1	1	9
沈殿	◎	◎	◎	◎	×	△	△
弾力性付与能	10	10	15	8	10	10	11

*1：製造例1で合成

*2：製造例2で合成

*3：製造例3で合成

*4：製造例4で合成

【0029】上記表2の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例5～8は、1, 3-ブチレングリコール又はアスコルビン酸ナトリウム系等との組み合わせ

となる比較例5～7に較べて、弾力性付与能力を阻害することなく、しかも着色、沈殿もなく、保存安定性に優れた組成物となることが判明した。

【0030】更に、本発明における外用剤組成物となる
他の実施例9～14を以下に示す。

〔実施例9〕下記配合組成からなるエアゾールフォーム
タイプの毛髪化粧料を調製した。

ポリエーテル変性シリコーン	4.0%
〔ポリオキシエチレン(10)メチルポリシロキサン 共重合体 (信越化学社製、KF-6011)、以下同様〕	
製造例1で得た没食子酸メチルエステル-3-グルコシド	2.0%
両性高分子化合物	1.0%
〔N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチル アンモニウム- α -N-メチルカルピキシペタイン・ メタクリル酸アルキルエステル共重合体 (ダイヤケムコ社製、ユカフオーマーSM、以下同様)〕	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ポリオキシプロピレン(9)ジグリセリルエーテル	1.5%
モノオレイン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン	0.5%
香料(下記表3に記載の配合組成)	0.2%
エタノール	20.0%
液化石油ガス	7.0%
精製水	残部
合計	100.0%

この配合組成からなるエアゾールフォームタイプの毛髪
化粧料は、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認めら
れなかった。

【0031】

【表3】

【0032】〔実施例10〕下記配合組成からなるスプレータイプの毛髪化粧料を調製した。

香 料 成 分	配合量(%)
イランイラン油	3.0
レモン油	5.0
スイートオレンジ油	10.0
ラベンダー油	6.0
ネロリ油	2.0
ローズペーヌ	5.0
ローズオキサイド	0.1
ジャスミンペーヌ	3.0
リリアル	5.0
グリーンペーヌ	2.0
プチグレン油	3.0
ミュゲペーヌ	1.0
ヘディオン	8.0
ベルトフィックス	3.0
サンダルウッド油	1.0
アブソリュートオークモス	1.0
シス-3-ヘキセニルサリシレート	5.0
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5.9
ベンジルアセテート	1.0
ベンジルベンゾエート	1.0
ベンジルサリシレート	3.0
ベニタリド	1.0
カーネーションペーヌ	1.0
カシメラン	3.0
メチルヨノン	3.0
ネオベルガメート	3.0
ゲラニルニトリル	1.0
ノナニルアルデヒド10%DPG溶液	3.0
デシルアルデヒド10%DPG溶液	1.0
ドデシルアルデヒド10%DPG溶液	2.0
ヘリオトロピン	1.0
ジプロピレングリコール	残 部
合 計	100.0

DPG：ジプロピレングリコール

ポリエーテル変性シリコーン（信越化学社製、KF-6011）	3.0%
製造例2で得た没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド	2.0%
ポリビニルピロリドン	0.4%
陽イオン性高分子化合物	0.5%
〔カチオン化セルロース〔ライオン社製、レオガードGPS〕	
ポリオキシプロピレン(14)ジグリセリルエーテル	4.0%
グリシン	0.5%
ソルビット液	2.5%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ポリオキシエチレン（50）硬化ヒマシ油	0.5%
オキシベンゾンスルホン酸	0.1%
メチルパラベン	0.1%
ジブチルヒドロキシトルエン	0.05%
香料〔下記表4に記載の配合組成の香料〕	0.5%
緑色3号	微量
クエン酸（pHを6に調整）	適量
エタノール	15.0%
精製水	残 部

合 計

100.0%

この配合組成からなるスプレータイプの毛髪化粧料は、
40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかつ
た。

【0034】〔実施例11〕下記配合組成からなるジェ
ルタイプの毛髪化粧料を調製した。

【0033】

【表4】

香 料 成 分	配合量(%)
イランイラン油	0.5
ローズ油	0.5
アブソリュートジャスミン	0.3
レモン油	2.0
クローバッド油	0.3
ガルパナム油	0.1
デシルアルデヒド	0.1
ウンデシルアルデヒド	0.1
ドデシルアルデヒド	0.1
ガンマウンデカラクトン	0.1
ヘリオトロピン	0.5
ヘキシルシンナミックアルデヒド	0.5
リリアル	1.0
ヒドロキシシトロネロール	0.5
シンナミックアルデヒド	0.3
リナロール	3.0
リナリルアセテート	1.0
シス-3-ヘキセニルサリシレート	2.0
フェニルエチルアルコール	7.0
ステラリルアセテート	5.0
リラール	6.0
シクロヘキシルサリシレート	5.0
ベンジルアセテート	1.0
ネロール	0.2
シトロネロール	7.0
ゲラニオール	3.0
シトラールジエチルアセテール	0.5
メチルベンジルエーテル	0.5
ガラクソライド50%ベンジルベンゾエート溶液	5.0
メチルデヒドロジャスモネート	8.0
ロータージュリブチルシクロヘキシルアセテート	3.0
ガンマメチルヨノンクール	3.0
ウッディーフロー	3.0
デルタダマスコン	0.1
ペンタリド	1.0
合成モス	0.2
アンブロキサン	0.1
ヒヤシンスベース	10.0
ジプロピレングリコール	残 部
合計	100.0

ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製、KF-6011)	1.0%
製造例4で得た没食子酸メチルエステル-3-マルトシド	2.0%
両性高分子化合物	1.0%
〔ダイヤケムコ社製、ユカフオーマーSM、以下同様〕	
カルボキシビニルポリマー	0.5%
〔グッドリッチ社製、カーボボール1342〕	
モノイソステアリン酸デカグリセリル	4.0%
ポリオキシエチレン(30)イソセチルエーテル	0.5%
メチルパラベン	0.1%
亜硫酸水素ナトリウム	0.05%
エデト酸ナトリウム	0.05%
香料〔上記表4に記載の配合組成の香料〕	0.5%

トリエタノールアミン (pHを7に調整)	適 量
エタノール	10.0%
精製水	残 部
合 計	100.0%

この配合組成からなるジェルタイプの毛髪化粧料は、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。

部とを夫々調製した後、油相部と水相部とを配合して化粧用クリームを調製した。

【0035】〔実施例12〕下記Aの油相部とBの水相

A：油相部	
流動パラフィン	5.0%
スクワラン	15.0%
セトステアリアルアルコール	5.0%
蜜ロウ	2.0%
モノステアリン酸グリセリン	2.0%
POE (20) ソルビタンモノラウレート	2.0%
プロピルパラベン	0.1%
B：水相部	
製造例4で得た没食子酸メチルエステル-3-マルトシド	2.0%
メチルパラベン	0.2%
精製水	バランス
香料 (上記表4に記載の配合組成の香料)	適 量
合 計	100.0%

この配合組成からなる化粧料クリームは、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。

【0036】〔実施例13〕下記配合組成からなる化粧用乳液を調製した。

没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド	1.0%
ステアリン酸	1.0%
セタノール	2.0%
ワセリン	2.5%
スクワラン	4.0%
L-アルギニン	1.0%
親油性モノステアリン酸グリセリン	1.0%
グリセリン	2.0%
水酸化カリウム	0.1%
香料 (上記表4に記載の配合組成の香料)	0.1%
メチルパラベン	0.1%
ブチルパラベン	0.05%
精製水	残 部
合 計	100.0%

この配合組成からなるジェルタイプの毛髪化粧料は、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。

【0037】〔実施例14〕下記配合組成からなる洗口液を調製した。

没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド	2.0%
エタノール	12.0%
プロピレングリコール	8.0%
ラウリル硫酸ナトリウム	0.1%
D-ソルビトール	0.5%
メチルパラベン	0.01%
香料 (上記表3に記載の配合組成の香料)	0.2%
精製水	残 部
合 計	100.0%

この配合組成からなる洗口液は、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、没食子酸及びそのエス

テル体が有する肌の美白、抗酸化、本発明者らが知見した弾力性付与能力などの特性を何等阻害することなく、該没食子酸誘導体が溶存している系での着色や沈殿を実用上問題のない程度にまで防止でき、しかも、配合組成

上の制限がきわめて少ないので、水溶性及び経時安定性に優れた安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 昌裕
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
(72)発明者 相木 雄二郎
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4C057 AA18 AA19 BB02 BB03 BB04
DD01 JJ24
4C083 AA122 AB032 AB052 AB282
AB352 AC022 AC072 AC102
AC132 AC182 AC212 AC302
AC342 AC352 AC392 AC422
AC442 AC472 AC482 AC532
AC542 AC582 AC692 AC782
AC792 AD042 AD072 AD092
AD132 AD162 AD391 AD532
CC05 CC32 DD05 DD08 DD31
DD41 EE01 EE16 EE28
4C086 AA01 AA02 EA08 MA01 MA04
MA63 NA02 NA03 ZA89 ZA92